

AK

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-214618

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

G03G 5/05

(21)Application number : 11-014755

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 22.01.1999

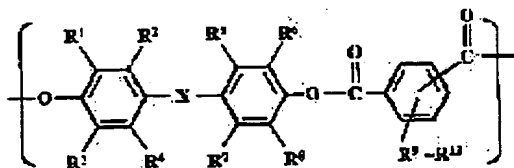
(72)Inventor : KASHIWAGI MAYUMI
KITAMURA KO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor high in mechanical strength and good in electric characteristic to electrification by incorporating a specified resin and a primary antioxidant and a sulfide type secondary antioxidant at the same time in the surface layer.

SOLUTION: The surface layer of the electrophotographic photoreceptor contains the primary antioxidant and the sulfide type secondary antioxidant at the same time and the resin having structural units represented by the formula in which X is an atomic group of -CR¹³CR¹⁴- or an optionally substituted cycloalkylidene, or such α-, ω-alkylene group, -O-, -S-, -SO-, or -SO₂- group, or a simple bond; each of R¹³ and R¹⁴ is, independently, an H atom or a trifluoromethyl or optionally substitute alkyl or such aryl group; and each of R¹-R¹² is, independently, an H or halogen atom or an optionally substituted alkyl or aryl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-214618

(P2000-214618A)

(43) 公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート(参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 2	G 0 3 G 5/147	2 H 0 6 8
	5 0 4		5 0 4
5/05	1 0 4	5/05	1 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-14755

(22) 出願日 平成11年1月22日(1999.1.22)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 柏木 真弓

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 北村 航

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 稔平

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA13 AA16 AA21

BA12 BA16 BB27 FA01 FA05

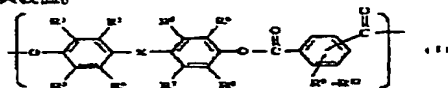
FA07 FA27

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 機械的強度が強く、かつ帯電による耐電気特性が良好であり、しかも主に高温高湿下での画像流れ評価が良好で製造が容易であり、更に感光体の表面層の耐摩耗性が向上し、長寿命で高画質な電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供する。

【解決手段】 表面層が、下記式(1)で示される構成単位を有する樹脂を含有し、一次酸化防止剤及びスルフィド系二次酸化防止剤を同時に含有する電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

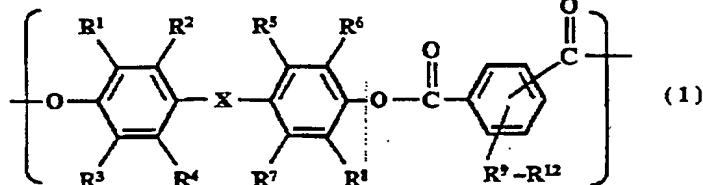


(式中、Xは- CR_{13} - CR_{14} - (R_{13} 及び R_{14} は水素原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、又はアリール基を示す) シクロアルキリデン基、 α 、 ω -アルキレン基、単結合、-O-、-S-、-SO-又は、

-SO₂-を、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{12}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、該電子写真感光体の表面層が下記一般式(1)で示される構成単位を有する樹脂を含有し、



(式中、Xは $-\text{CR}_{13}\text{CR}_{14}-$ (R_{13} 及び R_{14} は各々独立に水素原子、トリフルオロメチル基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基を示す) 置換基を有してもよいシクロアルキリデン基、置換基を有してもよい α 、 ω -アルキレン基、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 又は、 $-\text{SO}_2-$ を示し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{12}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示す)

【請求項2】 前記一次酸化防止剤として、少なくともヒンダードフェノール系酸化防止剤あるいはアミン系酸化防止剤を1種以上含有する請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 酸化防止剤を、前記一般式(1)で示される構成単位を有する樹脂に対して0.01重量%~30重量%含有する請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つ的手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項5】 請求項1~3のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写材上のトナー像を加熱転写する転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

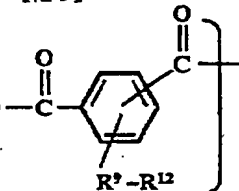
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは特定の樹脂、一次酸化防止剤及び二次酸化防止剤を同時に含有する表面層を有する電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセ

かつ該表面層が一次酸化防止剤及びスルフィド系二次酸化防止剤を同時に含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



スカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真方法は、米国特許第2297691号公報に示されるように画像露光の間に受けた照射量に応じて電気抵抗が変化し、かつ暗所では絶縁性の物質をコーティングした支持体よりなる光導電性材料を用いる。この光導電性材料を用いた電子写真感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電位の逸散が少ないこと、(3)光照射によって速やかに電荷を逸散せしめること等が挙げられる。

【0003】 従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く使用されてきた。しかしこれらは、前記(1)~(3)の条件は満足するが、熱安定性、耐湿性、耐久性、生産性等において必ずしも満足できるものではなかった。

【0004】 無機感光体の欠点を克服する目的で、様々な有機光導電性化合物を主成分とする電子写真感光体の開発が近年盛んに行われている。例えば、米国特許3837851号公報にはトリアルピラゾリンを含有する電荷輸送層を有する感光体、米国特許3871880号公報にはペリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と3-プロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷輸送層からなる感光体等が公知である。

【0005】 更に、有機光導電性化合物は、その化合物によって電子写真感光体の感光波長域を自由に選択することが可能であり、例えば、アゾ顔料では特開昭61-272754号公報、特開昭56-167759号公報に示された物質は、可視領域で高感度を示すものが開示されており、また特開昭57-19576号公報、特開昭61-228453号公報で示された化合物は、赤外領域まで感度を有していることが示されている。

【0006】 これらの材料のうち赤外領域に感度を示すものは、近年進歩の著しいレーザービームプリンター(以下LBPと略す)やLEDプリンターに使用され、その需要頻度は高くなってきている。

【0007】 これら有機光導電性化合物を用いた電子写真感光体は、電気的、機械的双方の特性を満足させるた

めに、電荷輸送層と電荷発生層を積層させた機能分離型の感光体として利用される場合が多い。一方、当然のことながら電子写真感光体には適用される電子プロセスに応じた感度、電気的特性、更には光学的特性を備えていることが要求される。

【0008】特に、繰り返し使用される電子写真感光体においては、その電子写真感光体表面にはコロナ又は直接帯電、画像露光、トナー現像、転写工程、表面クリーニング等の電気的、機械的外力が直接加えられるため、それらに対する耐久性も要求される。

【0009】具体的には、帯電時のオゾン及び窒素酸化物による電気的劣化や、帯電時の放電、クリーニング部材の摺擦によって表面が摩耗したり傷が発生したりする機械的劣化、電気的劣化に対する耐久性が求められている。

【0010】機械的劣化は、特に無機感光体と異なり物質的に柔らかいものが多い有機感光体は機械的劣化に対する耐久性が劣り、耐久性向上は特に切望されているものである。

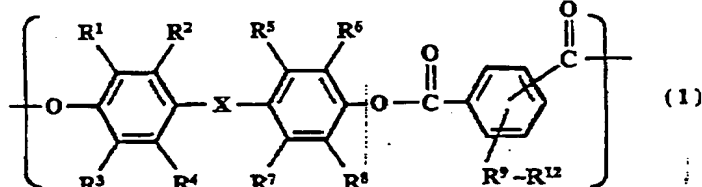
【0011】上記のような感光体に要求される耐久特性を満足させるために、いろいろ試みがなされてきた。

【0012】表面層によく使用され摩耗性、電気特性に良好な樹脂としては、ビスフェノールAを骨格とするポリカーボネート樹脂が注目されているが、前述したような問題点全てを解決できるわけでもなく、次のような問題点を有している。

【0013】(1) 溶解性に乏しく、ジクロロメタンや1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類の一部にしか良好な溶解性を示さないうえ、これらの溶剤は低沸点のため、これらの溶剤で調製した塗工液を用いて感光体を製造すると塗工面が白化し易い。塗工液の固形分の管理等にも手間がかかる。

【0014】(2) ハロゲン化脂肪族炭化水素類以外の溶剤に対しては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサノン、あるいはそれらの混合溶剤に一部可溶であるが、その溶液は数日でゲル化する等の経時性が悪く、感光体製造には不向きである。

【0015】(3) 更に、上記(1)、(2)が改善されたとしても、ビスフェノールAを骨格とするポリカーボネート樹脂には、ソルベントクラックが発生し易い。



【0024】式中、Xは $-CR_{13}CR_{14}-$ （ただし、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に水素原子、トリフルオロメチル基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有

【0016】(4) 加えて従来のポリカーボネート樹脂では、樹脂で形成された皮膜に潤滑性がないため感光体に傷がつき易く、電子写真感光体の摩耗量を低くするようなクリーニング設定では画像欠陥になったり、クリーニングブレードの早期の劣化によるクリーニング不良、トナーの融着等が生じてしまうことがあった。

【0017】前記(1)、(2)に挙げた溶液安定性については、ポリマーの構造単位として嵩高いシクロヘキシレン基を有するポリカーボネートZ樹脂を使用するか、ビスフェノールZ、ビスフェノールC等と共重合させることによって解決されてきた。

【0018】一方、耐久特性の向上により表面性の削れ量が減少すると、酸化劣化した樹脂や表面付着物が十分除去しきれなくなり、その結果、表面抵抗の低下を引き起こして主に高温高湿下において画像流れ等の画像欠陥が発生する問題が生じてしまう。

【0019】この耐久特性の向上と高温高湿下での画像流れの両方を同時に解決する有効な手段は、今のところ見出されていない。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の表面層が有していた問題点を解決し、機械的強度が強く、かつ帯電による耐電気特性が良好であり、しかも主に高温高湿下での画像流れ評価が良好で製造が容易な電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することである。

【0021】本発明の別の目的は、感光体の表面層の耐摩耗性が向上し、長寿命で高画質な電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することである。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、電子写真感光体の表面層が、下記式(1)で示される構成単位を有する樹脂を含有し、一次酸化防止剤及びスルフィド系二次酸化防止剤を同時に含有する電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【0023】

【化2】

してもよいアリール基である）、置換基を有してもよいシクロアルキリデン基、置換基を有してもよい α 、 ω -アルキレン基、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、又

は $-SO_2-$ である。また、 $R_1 \sim R_{12}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。

【0025】また式中、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基及びシクロヘプチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基及びアンズリル基等が挙げられる。シクロアルキリデン基としてはシクロヘキシリデン基、シクロヘプテリデン基及びフルオレニリデン基等が挙げられる。 α 、 ω -アルキレン基としては1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基及び1, 4-ブチレン基等が挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

【0026】これらの基が有してもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基及びプロピル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基及びアンズリル基等のアリール基、ベンジル基及びフェネチル基等のアラルキル基

表 1

構成単位例1	
構成単位例2	
構成単位例3	
構成単位例4	
構成単位例5	

【0032】

【表2】

及びメトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基等のアルコキシ基等が挙げられる。

【0027】なお、単結合とはXの両側のベンゼン環が直接結合していることを意味し、例えば、後述の表1の構成単位例7、23及び24が挙げられる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0029】本発明による電子写真感光体は、表面層を形成する樹脂として耐久特性に優れた特定の樹脂と一次酸化防止剤及びスルフィド系二次酸化防止剤を2種類選択することにより、優れた機械的強度と帯電による耐電気特性を併せ持ち、しかも主に高温高湿下での画像流れの良好な電子写真特性を有しているものである。

【0030】本発明に用いられる樹脂の構成単位的具体例を表1で示すが、これらに限られるものではない。

【0031】

【表1】

表 1 (つづき)

構成単位例6	
構成単位例7	
構成単位例8	
構成単位例9	
構成単位例10	
構成単位例11	

【0033】

30 【表3】

表 1 (つづき)

構成単位例12	
構成単位例13	
構成単位例14	
構成単位例15	
構成単位例16	
構成単位例17	

【0034】

30 【表4】

表 1 (つづき)

構成単位例18	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O}) \right)$
構成単位例19	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O}) \right)$
構成単位例20	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{C}(=\text{O}) \right)$
構成単位例21	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2-\text{C}(=\text{O}) \right)$
構成単位例22	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})_2-\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{C}(=\text{O}) \right)$
構成単位例23	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{C}(=\text{O}) \right)$
構成単位例24	$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2-\text{C}(=\text{O}) \right)$

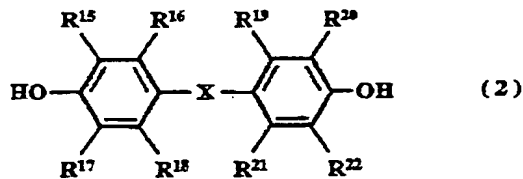
【0035】好ましい例としては構成単位例1、2及び7が挙げられ、特に構成単位例1が好ましい。

【0036】本発明において用いられる一般式(1)で示される構成単位を有する樹脂は、下記一般式(2)で示されるビスフェノールの通常溶解性を上げるためテレフタル酸塩化物、イソフタル酸塩化物の混合物とアルカリの存在下で溶媒/水混合系中で攪拌することにより界面重合を行うことができる。

【0037】テレフタル酸塩化物、イソフタル酸塩化物の比率は、通常、その重合体の溶解性を考慮して決定されるが定数はない。ただし、いずれかの塩化物が30mol%以下になると合成した重合体の溶解性が極端に低下するので好ましくない。通常は1/1の比率で合成するのが好ましい。

【0038】

【化3】



【0039】式中、Xは $-\text{CR}_{23}\text{R}_{24}-$ (ただし、 R_{23} 及び R_{24} は各々独立に水素原子、トリフルオロメチル基、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である)、置換基を有してもよいシクロアルキリデン基、置換基を有してもよい α 、 ω -アルキレン基、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{SO}_2-$ である。また、 $\text{R}_{15} \sim \text{R}_{22}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、又は置換基を有してもよいアリール基である。

【0040】本発明の電子写真感光体においては、一般式(1)で示される構成単位が同一のもので構成される重合体でも、2種類以上の一般式(1)で示される別種の構成単位からなる共重合体でもよい。更には、一般式

(1) で示される構成単位を有する樹脂を2種以上、あるいは樹脂とそれ以外の樹脂をブレンドしてもよい。また、本発明に用いられる樹脂は5000~200000の粘度平均分子量を有することが好ましく、特に10000~100000の粘度平均分子量を有することが好ましい。

【0041】本発明による樹脂は、構成単位中に剛直性を有するユニットが含まれ、電子写真感光体形成時にそのユニットが部分的にガラス化することによって高分子被膜全体の機械的強度を上げるものである。

【0042】耐電気特性においては、電氣的劣化による分子切断が、カーボネート結合に比較してアリール基の

エステル結合であるアリレート構造は、帯電による電流に強く、特に耐電気性能が上がっていると考えられる。この理由は確認されていないが、カーボネート結合はカルボキシ基の両側に酸素原子があるためダイポールモーメントが大きく電気エネルギーに対して弱いと推測される。

【0043】本発明に用いられるスルフィド系二次酸化防止剤の具体例を表2で示すが、これらに限られるものではない。

【0044】

【表5】

表2 スルフィド系酸化防止剤の化合物例

例 2-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	例 2-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{13}\text{H}_{27} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{13}\text{H}_{27} \end{array}$
例 2-3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29} \end{array}$	例 2-4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$
例 2-5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_{13}\text{H}_{27} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOC}_{13}\text{H}_{27} \end{array}$	例 2-6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOC}_{14}\text{H}_{29} \end{array}$
例 2-7	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	例 2-8	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27} \end{array}$
例 2-9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{14}\text{H}_{29} \end{array}$	例 2-10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOC}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$
例 2-11	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOC}_{13}\text{H}_{27} \end{array}$	例 2-12	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOC}_{14}\text{H}_{29} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{OCOC}_{14}\text{H}_{29} \end{array}$
例 2-13	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$	例 2-14	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$
例 2-15	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$	例 2-16	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$
例 2-17	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$	例 2-18	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$

【0045】

【表6】

15

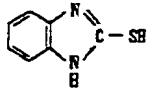
16

表2 (つづき)

例 2-19	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ COOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ COOC}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$	例 2-20	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ COOC}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ COOC}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$
例 2-21	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ COOC}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ COOC}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$	例 2-22	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{15}\text{H}_{31} \end{array}$
例 2-23	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{16}\text{H}_{33} \end{array}$	例 2-24	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$
例 2-25	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOC}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$	例 2-26	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOC}_{19}\text{H}_{39} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOC}_{19}\text{H}_{39} \end{array}$
例 2-27	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOC}_{20}\text{H}_{41} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COOC}_{20}\text{H}_{41} \end{array}$	例 2-28	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ COOC}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ COOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$
例 2-29	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ COOC}_{19}\text{H}_{39} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ COOC}_{19}\text{H}_{39} \end{array}$	例 2-30	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ COOC}_{20}\text{H}_{41} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ COOC}_{20}\text{H}_{41} \end{array}$
例 2-31	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OCOC}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OCOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$	例 2-32	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OCOC}_{19}\text{H}_{39} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OCOC}_{19}\text{H}_{39} \end{array}$
例 2-33	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OCOC}_{20}\text{H}_{41} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OCOC}_{20}\text{H}_{41} \end{array}$	例 2-34	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{18}\text{H}_{37} \end{array}$
例 2-35	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{19}\text{H}_{39} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{19}\text{H}_{39} \end{array}$	例 2-36	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{20}\text{H}_{41} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \text{ OCOC}_{20}\text{H}_{41} \end{array}$

【0046】

表2 (つづき)

例 2-37	$(\text{CH}_3\text{C}_{12}\text{SCl}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2)_4\text{C}$	例 2-38	
例 2-39	$(\text{C}_{18}\text{H}_{35})_2\text{S}$	例 2-40	$(\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2\text{S}$

【表7】

【0047】本発明に用いられるヒンダードフェノール系一次酸化防止剤の具体例を表3で示すが、これらに限られるものではない。

【0048】

【表8】

表9 ヒンダードフェノール系一次酸化防止剤の化合物例

例3-1	
例3-2	
例3-3	
例3-4	
例3-5	
例3-6	
例3-7	

【0049】

【表9】

表3 (つづき)

例3-8	
例3-9	
例3-10	
例3-11	
例3-12	

【0050】

30 【表10】

表3 (つづき)

例3-13	
例3-14	$\left(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_2$
例3-15	$\text{R}-\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{CH}_3, \quad \text{R} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)$
例3-16	
例3-17	
例3-18	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R})\text{C}(=\text{O})\text{R}$

【0051】

【表11】

表3 (つづき)

例3-19	
例3-20	

【0052】本発明に用いられるアミン系一次酸化防止剤の具体例を表4で示すが、これらに限られるものではない。

【0053】
【表12】

表4 アミン系酸化防止剤の化合物例

例4-1	
例4-2	
例4-3	
例4-4	
例4-5	
例4-6	
例4-7	
例4-8	
例4-9	
例4-10	
例4-11	

【0054】

【表13】

表4 (つづき)

例4-12	
例4-13	
例4-14	
例4-15	

【0055】本発明の電子写真感光体においては、一次酸化防止剤とスルフィド系二次酸化防止剤を同時に含有することにより、画像流れ発生の主要原因である表面付着物及び樹脂の酸化劣化を効果的に抑え、主に高温高湿下における画像流れの発生を防ぐことができる。

【0056】本発明の電子写真感光体においては、一次酸化防止剤とスルフィド系二次酸化防止剤の割合は酸化防止剤の種類、組み合わせにより適宜選択される。また、一次酸化防止剤とスルフィド系二次酸化防止剤は、それぞれ1種類ずつでも2種類以上を組み合わせてもよい。また、必要に応じて、その他の添加剤を添加してもよい。

【0057】酸化防止剤の含有量は、少なすぎると画像流れへの効果が不十分となり、一方多すぎると残留電位の上昇等の電子写真特性の悪化を招くため適切な量を選択する必要がある。具体的には、樹脂に対して0.01重量%～30重量%が好ましく、特に0.1重量%～20重量%が好ましい。

【0058】以下、本発明に用いる電子写真感光体の構成について説明する。

【0059】本発明における電子写真感光体は、感光層が電荷輸送材料と電荷発生材料を同一の層に含有する単層型であっても、電荷輸送層と電荷発生層に分離した積層型でもよいが、電子写真特性的には積層型が好ましい。

【0060】使用する支持体は、導電性を有するものであればよく、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属、あるいは導電層を設けた金属、紙、プラスチック等が挙げられ、形状はシート状、円筒状等が挙げられる。

【0061】LBP等の露光光がレーザー光の場合は、支持体と感光層の間に、散乱による干渉防止、又は基

盤の傷を被覆することを目的とした導電層を設けてもよい。これは、カーボンブラック、金属粒子等の導電性粉体をバインダー樹脂に分散させて形成することができる。導電層の膜厚は、好ましくは5～40μm、より好ましくは10～30μmである。

【0062】その上に更に、接着機能及びバリアー機能を有する中間層を設ける。中間層の材料としては、例えば、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、エチルセルロース、カゼイン、ポリウレタン、ポリエーテルウレタン等が挙げられる。これらは、適当な溶剤に溶解して塗布される。中間層の膜厚は、好ましくは0.05～5μm、より好ましくは0.3μm～1μmである。

【0063】中間層の上には、電荷発生層が形成される。本発明に用いられる電荷発生材料としては、例えば、セレンテール、ビリリウム、チアビリリウム系染料、フタロシアニン、アントアントロン、ジベンズピレンキノン、トリスアゾ、シアニン、ジスアゾ、インジゴ、キナクリドン、非対称キノシアニン系の各顔料が挙げられる。

【0064】機能分離型の場合、電荷発生層は前記電荷発生材料を0.3～4倍量のバインダー樹脂及び溶剤と共にホモジナイザー、超音波分散、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル及び液衝突型高速分散機等の方法でよく分散し、分散液を塗布、乾燥させて形成される。電荷発生層の膜厚は、好ましくは5μm以下、より好ましくは0.1～2μmである。

【0065】電荷輸送層は、主として電荷輸送材料と本発明からなるバインダー樹脂及び一次酸化防止剤及びスルフィド系二次酸化防止剤とを溶剤中に溶解させた塗料

を塗工乾燥して形成する。用いられる電荷輸送材料としては、例えば、トリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン化合物、スチルベン化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物、チアゾール系化合物等が挙げられる。

【0066】これらは、0.5～2倍量のバインダー樹脂と組み合わせ塗工、乾燥し電荷輸送層を形成する。電荷輸送層の膜厚は、好ましくは5～40 μ m、より好ましくは15～30 μ mである。

【0067】図1に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いた電子写真装置の概略構成を示す。

【0068】図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光4を受ける。こうして感光体1の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0069】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期して取り出されて給紙された転写材7に、感光体1の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段6により順次転写されていく。

【0070】トナー画像の転写を受けた転写材7は、感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0071】像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光光10

導電性顔料：SnO ₂ コート処理硫酸バリウム	10部
抵抗調節用顔料：酸化チタン	2部
バインダー樹脂：フェノール樹脂	6部
レベリング材：シリコンオイル	0.001部
溶剤：メタノール／メトキシプロパノール	0.2／0.8 20部

【0078】次に、この上にN-メトキシメチル化ナイロン3部及び共重合ナイロン3部をメタノール65部／n-ブタノール30部の混合溶媒に溶解した溶液を浸漬法で塗布し、膜厚が0.5 μ mの中間層を形成した。

【0079】次に、CuK α の特性X線回折におけるブラッグ角（2 θ ±0.2°）の9.0°、14.2°、23.9°、27.1°に強いピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン4部とポリビニルブチラール（商品名：エスレックBM2、積水化学製）2部及びシクロヘキサノン60部を1mm ϕ ガラスビーズを用いた

により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0072】本発明においては、上述の電子写真感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも一つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール12等の案内手段を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。

【0073】また、露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0074】本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0075】

【実施例】以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。

【0076】（実施例1）30mm ϕ ×254mmのアルミニウムシリンダーを支持体とし、それに以下の材料より構成される塗料を支持体上に浸漬法で塗布し、140℃で30分熱硬化し、膜厚が15 μ mの導電層を形成した。

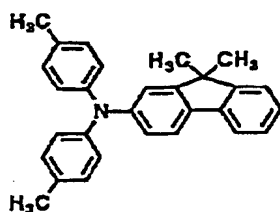
【0077】

サンドミル装置で4時間分散した後、エチルアセテート100部を加えて電荷発生層用分散液を調製した。これを浸漬法で塗布し、膜厚が0.3 μ mの電荷発生層を形成した。

【0080】次に、下記構造式のアミン化合物9部、

【0081】

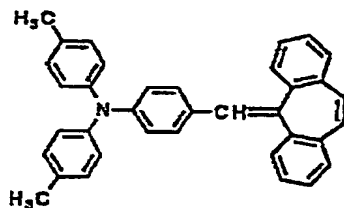
【化4】



下記構造式のアミン化合物1部、

【0082】

【化5】



後記の表5の条件1記載の酸化防止剤0.7部、及び表6の条件1記載の重合体10部をモノクロロベンゼン50部/ジクロロメタン50部の混合溶媒に溶解し、電荷輸送用分散液を調製した。これを浸漬法で塗布し、120℃で2時間乾燥し、膜厚が25μmの電荷輸送層を形成した。

【0083】次に、評価について説明する。

【0084】装置は、ヒューレットパッカード製LBP

「レーザージェット4plus」（プロセススピード7

1mm/sec）を改造して用いた。改造は一次帯電の制御を、定電流制御から定電圧制御に変更した。作成した電子写真感光体をこの装置で、28℃/湿度90%RHの環境下で通紙繰り返し使用の耐久を行った。シーケンスは、プリント1枚ごとに1回停止する間欠モードとした。トナーがなくなったら補給し、画像に問題が発生するまで耐久した。

【0085】また、研磨テープを用いたテーパ摩耗試験機を用い、15分間摩耗させその時の重量減少分を測定した。

【0086】次に、前述の改造装置を用いて35℃/湿度90%RHの環境下で吸湿量10%の紙を使用して連続通紙繰り返し使用の耐久を2000枚行い、画像流れの評価を行った。評価は初期、2000枚、2000枚耐久後24時間放置での文字画像を出力して、画像流れの発生していないものを○、画像流れは発生しているが文字は判別できるものを△、文字が何か判別できないものを×、文字が完全に消えてしまっているものを××として行った。その結果を表7に示す。

【0087】（実施例2～11）電荷輸送層の酸化防止剤を表5の条件2～11のものを用い、バインダー樹脂を表6の条件2～11のものを用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表7に示した。

【0088】

【表14】

表5

条件No.	スルフィド系酸化防止剤(表2中)		一次酸化防止剤(表3,4中)	
	使用酸化防止剤	酸化防止剤中の重量分率	使用酸化防止剤	酸化防止剤中の重量分率
1	例2-1	50	例3-6	50
2	例2-1	50	例3-16	50
3	例2-1	30	例3-8	70
4	例2-3	50	例3-6	50
5	例2-3	50	例3-16	50
6	例2-3	30	例3-8	70
7	例2-2	50	例3-9	50
8	例2-25	50	例3-10	50
9	例2-37	50	例3-3	50
10	例2-38	50	例3-3	50
11	例2-1	50	例4-14	50

【0089】

【表15】

表6

条件 No.	構成単位		構成単位		重量平均 分子量
	使用モノマー	ポリマー中 のモル分率	使用モノマー	ポリマー中 のモル分率	
1	構成単位例1	100			30000
2	構成単位例1	50	構成単位例4	50	32000
3	構成単位例6	70	構成単位例7	30	27000
4	構成単位例1	100			30000
5	構成単位例1	50	構成単位例4	50	32000
6	構成単位例6	70	構成単位例7	30	27000
7	構成単位例1	100			30000
8	構成単位例2	100			32000
9	構成単位例6	100			28000
10	構成単位例7	100			30000
11	構成単位例1	100			30000

テフタル酸塩基とイソフタル酸塩基の割合はモル比で1:1とした。

【0090】

【表16】

表7

条件 No.	HB 耐久限界値	テーパー 減少値 (mg)	画像流れ評価		
			初発	2000枚	2000枚後 24時間放置
1	2.8万枚でカブリ発生	0.8	○	○	○
2	2.5万枚でカブリ発生	0.9	○	○	○
3	2.6万枚でカブリ発生	0.8	○	○	○
4	2.4万枚でカブリ発生	1.0	○	○	○
5	2.9万枚でカブリ発生	1.1	○	○	○
6	2.8万枚でカブリ発生	1.0	○	○	○
7	2.7万枚でカブリ発生	0.9	○	○	○
8	2.6万枚でカブリ発生	0.8	○	○	○
9	2.8万枚でカブリ発生	1.0	○	○	○
10	2.6万枚でカブリ発生	0.8	○	○	○
11	2.9万枚でカブリ発生	1.1	○	○	△

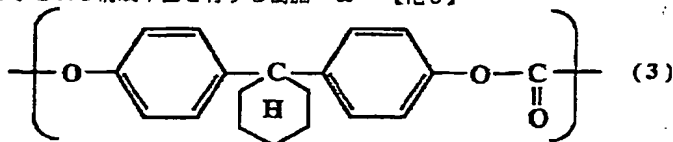
【0091】（比較例1）電荷輸送層に酸化防止剤を用いなかった以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表8に示す。

【0092】（比較例2）電荷輸送層のバインダー樹脂に、下記構造式（3）で示される構成単位を有する樹脂

（分子量34000）を用いた以外は、比較例1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表8に示す。

【0093】

【化6】



【0094】（比較例3）電荷輸送層の酸化防止剤に、表2に記載の例示化合物2-10のみを用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表8に示す。

【0095】（比較例4）電荷輸送層の酸化防止剤に、

表3に記載の例示化合物3-3のみを用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作成し、評価した。その結果を表8に示す。

【0096】

【表17】

表8

比較例	HB 耐久限界値	テーパー 減少値 (mg)	画像流れ評価		
			初発	2000枚	2000枚後 24時間放置
1	3.2万枚でカブリ発生	0.8	○	△	××
2	1.7万枚でカブリ発生	2.1	○	○	○
3	2.6万枚でカブリ発生	1.0	○	△	×
4	2.7万枚でカブリ発生	1.0	○	△	△

【0097】

【発明の効果】本発明によって、機械的強度が強く、かつ帯電に対する耐電気特性が良好であり、しかも主に高

湿高湿下での画像流れ評価が良好で製造が容易な、電子写真感光体、この電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することが可能とな

た。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いる電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段

- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 レール

【図1】

